

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247474

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

(21)Application number : 06-067875

(71)Applicant : NISSHIN OIL MILLS LTD:THE

(22)Date of filing : 10.03.1994

(72)Inventor : SHIRAI HIROYOSHI

HANABUSA KENJI

NISHIDA MINORU

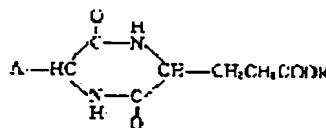
MURATA TAKASHI

(54) GELLING AGENT FOR ORGANIC SOLVENT OR OIL AND FAT

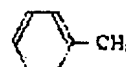
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gelling agent for organic solvent or oil and fat, containing a specific cyclic dipeptide as an active component, forming a uniform and smooth gel, having excellent feeling and gelling performance and useful as a waste-oil treating agent, etc.

CONSTITUTION: This gelling agent for organic solvent or oil and fat contains glutamic acid or its alkyl ester, a compound selected from glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine and phenylalanine and preferably 50-100wt.% of a cyclic dipeptide expressed by formula I [A is H, CH₃, (CH₃)₂CH, (CH₃)₂CHCH₂, (C₂H₅)(CH₂)CH or group of formula II; R is H or a 1-22C alkyl] as active components. The gelling agent is preferably added to an organic solvent or oil and fat in an amount of 0.1-5W/V%.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2921731

[Date of registration] 30.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247474

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 3/00

識別記号

1 0 3 M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平6-67875

(22) 出願日

平成6年(1994)3月10日

(71) 出願人 000227009

日清製油株式会社

東京都中央区新川1丁目23番1号

(72) 発明者 白井 汪芳

長野県小県郡丸子町長瀬2496

(72) 発明者 英 謙二

長野県上田市踏入2-16-25

(72) 発明者 西田 穰

東京都稲城市東長沼1709-8

(72) 発明者 村田 崇

神奈川県横浜市神奈川区中丸1

(54) 【発明の名称】 有機溶媒または油脂類のゲル化剤

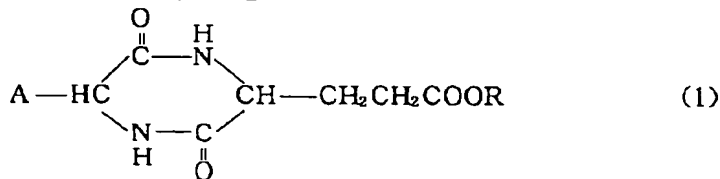
(57) 【要約】

【目的】 グルタミン酸またはそのアルキルエステルと、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびフェニルアラニンからなる群より選ばれる1種とが、2個のアミド結合を介して六員環構造となった環状ジペプチドを有効成分とする有機溶媒または油脂類のゲル化剤。

【効果】 各種有機溶媒とりわけハロゲン系および芳香族系溶媒、とくにベンゼン系溶媒、または油脂類に対して優れたゲル化能を示し、均一で滑らかなゲルを形成する。

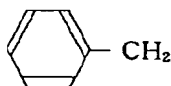
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グルタミン酸またはそのアルキルエステルと、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびフェニルアラニンからなる群より選ばれる *



〔ただし式 (1) 中、A は H、CH₃、(CH₃)₂CH、(CH₃)₂CHCH₂、(C₂H₅)(CH₃)CH または

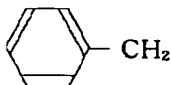
【化 2】



であり、R は H または炭素数 1 ~ 22 の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基である。〕

【請求項 2】 一般式 (1) において、A が H、(CH₃)₂CH、(CH₃)₂CHCH₂ または

【化 3】



であり、かつ R が炭素数 1 ~ 12 の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基のいずれか 1 つである請求項 1 に記載のゲル化剤。

【請求項 3】 有機溶媒がハロゲン系溶媒またはベンゼン系溶媒である請求項 1 に記載のゲル化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のアミノ酸からなる環状ジペプチドを有効成分とする有機溶媒または油脂類のゲル化剤に係わる。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性系のゲル化剤に比べて油性系のゲル化剤に関する研究、報告は数多く見当たらなかった。しかし近年、油性系ゲル化剤の中ではひまし油を原料として得られる 12-ヒドロキシステアリン酸が廃油処理剤として上市され、この分野での開発は最近とみに進んでいる。ただし 12-ヒドロキシステアリン酸はゲル化させる油性物質の種類が限られており、得られるゲルの感触もボソついたものになりやすく、その応用範囲

* 1 種との下記一般式 (1) で示される環状ジペプチドを有効成分とする有機溶媒または油脂類のゲル化剤。

【化 1】

が狭いことが難点であった。

【0003】 一方、これらの問題点を解決するために各種のアミノ酸を利用したゲル化剤 (例えば N-ラウロイル-L-グルタミン酸-α, γ-ジ-n-ブチルアミド) が開発されている。これはアミノ酸そのものを化学的に変性させることにより、あるいはアミノ基やカルボキシル基等の官能基に反応させる物質を選択することにより、様々な有機溶剤ならびに油脂をゲル化せしめる化合物を得ることができるものである。またそのゲル強度に關しても、前記と同様の処理を施しアミノ酸誘導体を調製することにより調節できることから、数多くの検討がなされている。しかしながら、これらのアミノ酸系油性ゲル化剤は、例えば特開昭 51-91884 号公報に記載されているような直鎖状型ペプチド誘導体を中心であった。またこれらのペプチド誘導体では、ゲル化能力および得られるゲルの感触等については必ずしも満足できるものではなかった。

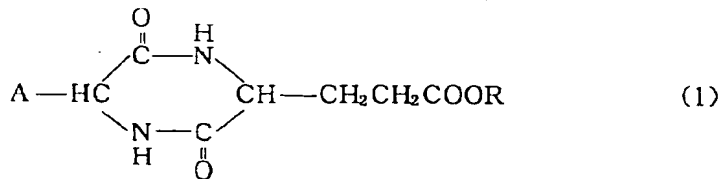
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、かかる現状を踏まえ、各種アミノ酸系化合物を作成し、そのゲル形成能等について詳細に比較検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち本発明は、従来の油性系ゲル化剤に比べてゲル化能に優れ、感触の良好なゲルを形成するゲル化剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明は、グルタミン酸またはそのアルキルエステルと、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびフェニルアラニンからなる群より選ばれる 1 種との下記一般式 (1) で示される環状ジペプチドを有効成分とする有機溶媒または油脂類のゲル化剤、をその要旨とする。

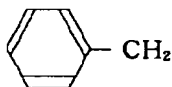
【化 4】



3

〔ただし式(1)中、AはH、CH₃、(CH₃)₂CH、(CH₃)₂CHCH₂、(C₂H₅)(CH₃)CHまたは

【化5】



であり、RはHまたは炭素数1~22の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基である。〕

【0006】本発明のゲル化剤において必須する成分は、脂肪族酸性アミノ酸であるグルタミン酸と、脂肪族または芳香族中性アミノ酸であるグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびフェニルアラニンからなる群より選ばれる1種とが2個のアミド結合によって六員環構造を形成した環状ジペプチドであって、かつ前記グルタミン酸にもとづくカルボキシル基が遊離のものか、もしくは炭素数1~22の直鎖状あるいは側鎖状アルキルエステルに変換されたものである。かかる環状ジペプチドは前記一般式(1)で示される。

【0007】本発明の環状ジペプチドの原料アミノ酸は、天然物由来の蛋白質の酸、アルカリもしくは酵素による加水分解物を抽出して得られるもの、微生物の発酵や培養産生物から分離したもの、または化学合成法によって得られるもののいずれでもよい。また、その光学異性体はD体、L体およびDL体(ラセミ体)の差を問わず使用することができるが、工業用原料として市販されているL体またはDL体が安価に入手でき、至便である。

【0008】本発明の環状ジペプチドは、前記アミノ酸を適宜選択して公知の方法を用いて合成することができる。例えばまず、前記酸性アミノ酸であるグルタミン酸と、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のいずれかの低級アルコールとを塩化水素、硫酸、パラトルエンスルホン酸、亜鉛、スズ等を触媒として、もしくは無触媒下に、減圧あるいは常圧で加熱させてエステル化反応せしめ、グルタミン酸の低級アルコールジエステルを作成する。

【0009】一方、前記中性アミノ酸は、官能基のひとつであるα-アミノ基を保護したのち、上記グルタミン酸の低級アルコールジエステルとの間でアミド化反応を行い、環状ジペプチドを形成させた後、α-アミノ基の保護基を脱離させる。このための保護基としてはベンジルオキシカルボニル基(Z基)、t-ブトキシカルボニル基(Boc基)、9-フルオレニルメトキシカルボニル基(Fmoc基)、3-ニトロ-2-ピリジンスルフェニル基(Nps基)など数多く存在するが、脱離が容易なZ基を導入することが一般的である。Z基の導入は塩化ベンジルオキシカルボニル(Z-Cl)を用いSchotten-Baumann反応により、水酸化ナトリウム水溶液と

4

同時に滴下させて反応させる。

【0010】について、前記したグルタミン酸の低級アルコールジエステルとZ基を導入した前記中性アミノ酸とを、ジクロロヘキシルカルボジイミド(DCC)を用いて40℃で約半日間アミド化反応せしめ、直鎖状ジペプチド誘導体を調製し、これを前記低級アルコールあるいは炭素数5~10程度の炭化水素を溶媒として、パラジウム炭素、ニッケル、白金等の触媒の存在下、室温付近で数時間、水素ガスを吹き込んで脱保護基化する。このような脱保護基の方法としては、他にもトリフルオロ酢酸や無水フッ化水素による酸処理方法が一般的で、あるが短鎖ジペプチドからの脱離の場合は穏和な接触還元法がよく用いられる。該反応物から前記触媒を除去した後、メシチレン、ジオキサン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン等に溶解し、数時間、還流させることにより本発明の環状ジペプチド(グルタミン酸の低級アルコールエステルと中性アミノ酸との環状化物)を結晶とすることができる。

【0011】なお該環状ジペプチドは、メタノール、エタノール等の低級アルコール類を溶媒として用いて再結晶すればさらに高純度化することができる。また前記酸性触媒の存在下に加水分解し、あるいは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等のアルカリを用いてエステル結合をケン化した後に塩酸等で中和すれば、原料グルタミン酸に由来するカルボキシル基が遊離状態の環状ジペプチド(グルタミン酸と中性アミノ酸との環状化物)を調製することができる。

【0012】さらにまた、前記二種類の環状ジペプチド(グルタミン酸に由来するカルボキシル基が低級アルコールエステル化されたものおよび遊離のものを用いて、炭素数1~22、より好ましくは炭素数1~18、最も好ましくは2~10の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基を有するアルコール類とともに、グルタミン酸の低級アルコールエステルと中性アミノ酸との環状ジペプチドの場合にはナトリウムメチラート、リチウムエチラート等の金属アルコラート、リパーゼ、硫酸、パラトルエンスルホン酸等を触媒としてエステル交換反応せしめ、もしくはグルタミン酸と中性アミノ酸との環状ジペプチドの場合には硫酸、パラトルエンスルホン酸、亜鉛、スズ、酸化チタン等を触媒としてエステル化反応せしめ、いずれの場合からも原料グルタミン酸に由来するカルボキシル基が炭素数1~22の直鎖状あるいは側鎖状アルコールでエステル化された環状ジペプチド(グルタミン酸の該アルコールエステルと中性アミノ酸との環状化物)を合成することができる。

【0013】ここで、炭素数1~22の直鎖状あるいは側鎖状アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、n-ヘプタノール、n-

オクタノール、2, 4, 4-トリメチルペンタノール、2-エチルヘキサノール、n-ノナノール、n-デカノール、3, 7-ジメチルオクタノール、ラウリルアルコール、トリデカノール、ネオトリデカノール、ミリスチルアルコール、ペンタデカノール、2-メチルテトラデカノール、5-メチルテトラデカノール、パルミチルアルコール、2, 2-ジメチルテトラデカノール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、メチル側鎖イソステアリルアルコール、2-ヘプチルウンデカノール、ヘベニルアルコール、2-オクチルドデカノール等を例示できる。炭素数が22を超えるアルコール類の場合の環状ジペプチドでは、有機溶媒または油脂類に混合すると結晶状態を呈するので好ましくない。

【0014】本発明では、前記した中性アミノ酸とアルコール類との種々の組み合わせが有効であるが、とりわけハロゲン系および芳香族系有機溶媒に対しては中性アミノ酸が、好ましくはグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、フェニルアラニン、より好ましくはグリシン、バリン、ロイシン、フェニルアラニンと炭素数1~12のアルコール類との組み合わせが望ましく、また油脂類に対しては中性アミノ酸が、好ましくはグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、より好ましくはグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、フェニルアラニンと炭素数1~18のアルコール類との組み合わせが望ましい。

【0015】かくして得られる各種環状ジペプチドは、この1種または2種以上を適宜に使用して本発明のゲル化剤とすることができる。さらに本発明のゲル化剤には、前記環状ジペプチドのほかに公知のゲル化剤、増粘剤、ワックス類等を含有せしめてもよい。公知のゲル化剤としては、ペクチン、アルギン酸ソーダ、カラギーナン、ポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸ナトリウム等の水性系ゲル化剤があり、またモクロウ、12-ヒドロキシステアリン酸、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジ-n-ブチルアミド等のN-アシルアミノ酸-アルキルアミド、新油性ショ糖脂肪酸エステル、デキストリン脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル、ジベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンキシリトール、アクリル酸もしくはメタクリル酸系ポリマー等の油性系ゲル化剤がある。

【0016】公知の増粘剤としてアラビアガム、キサンタンガム、グアーガム、トラガントガム、ローカストビーガンガム、カードラン、ジェランガム、亜麻種子粘質物、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等を例示できる。また公知のワックス類としては、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、シェラックロウ、ミツロウ、シュガーケンワックス、ライスワックス、綿実ワックス、ヒマワリワックス、パラフィンワックス、モ

ンタンワックス、バイベリーワックス等を具体例としてあげることができる。

【0017】本発明のゲル化剤は、前記環状ジペプチドを20~100重量%、好ましくは50~100重量%配合してなるものである。20重量%未満では、従来の油性系ゲル化剤に比べて効果的なゲル化能を示すことができず、あるいは感触の良好なゲルを得にくくなる。本発明のゲル化剤は、有機溶媒または油脂類に対し、0.1~10重量/容量%（有機溶媒または油脂類の単位容量：mlに対する本発明のゲル化剤の添加重量：gの百分率を示す。以下同じ。）、好ましくは0.1~5重量/容量%添加して良好なゲル化能を有する。0.1重量/容量%未満では所望のゲルが得られず、10重量/容量%を超過すると結晶化傾向が大きくなる。

【0018】本発明においては種々の有機溶媒を対象にできるが、とりわけハロゲン系溶媒および芳香族系溶媒とくにベンゼン系溶媒が好ましく、この具体例として四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等がある。また油脂類としては、常温にて好ましくは液状ないし半固体状、より好ましくは液状を呈するものであって、大豆油、菜種油、コーン油、サフラワー油、ヒマワリ油、綿実油、オリーブ油、パーム油、アマニ油、ヒマシ油、魚油、豚脂、牛脂、およびこれらを混合、分別あるいはエステル交換した加工油脂等を例示でき、さらにトリアセチン、トリブチリン、トリカプリリン、カプリル酸およびカプリン酸の混合脂肪酸からなるトリグリセリド等の炭素数2~1.0程度の単一もしくは混合脂肪酸を構成脂肪酸とするグリセリド類（ジグリセリド、モノグリセリドを含んでいてもよい）を対象とすることができる。

【0019】本発明のゲル化剤を前記有機溶媒または油脂類に所定量添加し、要すれば約40~80℃に加熱し、攪拌して混合、溶解せしめた後、常温付近（20~25℃）に静置すれば、ゲル化物を調製することができる。得られるゲル状物は、寒天やゼラチンのようなボソつきのあるものではなく、均一で滑らかな状態のものであり、常温で長期間保存しても液状部の発生がなく、該混合系全体も流動化することはない。

【0020】

【実施例】以下の合成例、実施例および比較例において、%はとくにことわらない限り重量基準である。

合成例1

L-グルタミン酸73.5gを無水エタノール1リットルに懸濁し、乾燥塩化水素ガスを導入した。時々振り混ぜ、L-グルタミン酸を溶解させ、氷水で冷却しさらに塩化水素を飽和するまで導入した。該混合物を湿気が入らないようにして、室温で4時間放置し、再び0~5℃に冷却し、終夜放置した。得られた塩酸塩を濾取し、冷エタノールと無水エーテルで順次洗浄した後、水酸化ナトリウムを入れたデシケータ中で減圧乾燥し、これをさ

7

らにエタノールとエーテルで再結晶して、L-グルタミン酸ジエチル〔以下、L-Glu(O-Et)₂と略す〕86.5gを得た。

【0021】一方、L-ロイシン65.6gを2N水酸化ナトリウム水溶液250mlに溶かし、エーテル50mlを溶媒として加え、氷温下で10分間攪拌した後、これに塩化ベンジルオキシカルボニル85.3gと2N水酸化ナトリウム水溶液250mlとを同時に10回に分けて添加した。この溶液を分液ロートに移し、エーテルで洗いながら水層部を分取した。これに酢酸エチルを250ml程度加え、1N塩酸600mlを加えて攪拌した。水洗を3回繰り返して、酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを加え、水分を除去しこれを濾紙で濾別した後、濾液をナスフラスコに入れ、約50℃で酢酸エチルを減圧留去した。これに新たな酢酸エチル150ml程度を温めながら加え、さらに石油エーテルを少量ずつ加えながら振とうした。液が濁る状態になるまで石油エーテルを加え、これを冷蔵庫にて放置して再結晶を行い、Z化ロイシン〔以下、Z-L-Leuと略す〕75.0gを得た。

【0022】次にL-Glu(O-Et)₂とZ-L-Leuとの反応を行った。ナスフラスコにZ-L-Leu26.5gと酢酸エチル400mlを加え、氷浴中で攪拌した。これにジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)22.7gを加えて室温で1時間攪拌することにより系は白濁した。この状態でL-Glu(O-Et)₂17.5gを加えて1時間攪拌し、さらに40℃まで加温した後に一晩攪拌を続けた。この溶液に酢酸エチル8

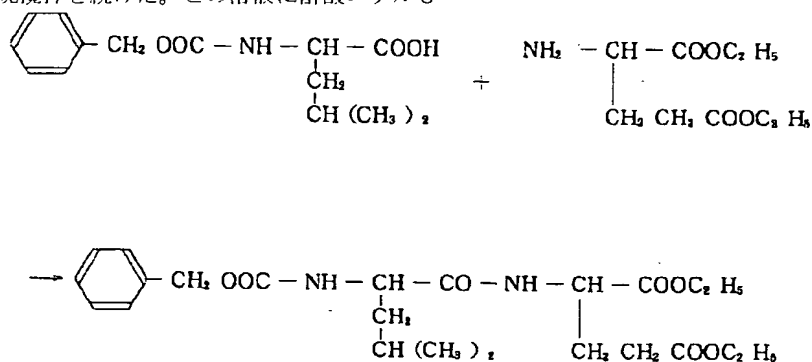
8

00mlを加え、加熱攪拌した後、生じた沈殿部を除去し、酢酸エチルを減圧留去することにより再度結晶化させた。冷却後、これを濾過して結晶を得、濾液は酢酸エチル800mlに溶かした後、同様の処理をして結晶を得、両結晶を併せた。これを真空乾燥することにより、L-Glu(O-Et)₂とZ-L-Leuとの直鎖状ジペプチド誘導体〔以下、Z-L-Leu-L-Glu(O-Et)₂と略す〕20.8gを得た。

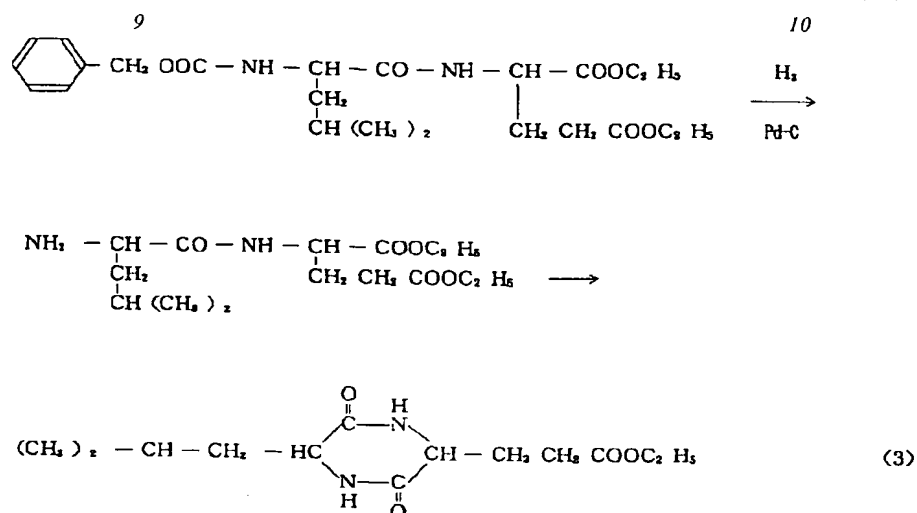
【0023】Z-L-Leu-L-Glu(O-Et)₂20gをメタノール500mlに溶解し、触媒として10%パラジウム担持カーボン2%を加え、室温で6時間、水素ガスを注入して脱Z基化した。前記触媒を濾別し、濾液を濃縮した後、得られたL-Leu-L-Glu(O-Et)₂をメシチレン(2,4,6-トリメチルベンゼン)400mlに溶かし、5時間還流して環状化反応を行わせた。該反応後、メシチレンを100mlまで濃縮し、析出した結晶を濾紙で濾別し、石油エーテルで洗浄、減圧乾燥して粗生成物を得、これをさらにエタノール100mlで再結晶し、L-グルタミン酸モノエチルエステルとL-ロイシンとが2個のアミド結合を介して六員環構造となった環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Leu-L-Glu(O-Et))と略す〕(試料No. 1)11.6gを得た。

【0024】前記反応工程の概要を反応式で示すと式(2)および式(3)で表される。

【化6】



【化7】



【0025】合成例2、3

合成例1に記載の方法で得たL-Glu(O-Et) 217.5gと、合成例1に記載の方法に準じて得たZ-L-Val 25.1gとを用い、同様の方法で処理してL-グルタミン酸モノエチルエステルとL-バリンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Val-L-Glu(O-Et))と略す〕(試料No. 2) 25.6gを得た。さらに合成例1と同様の方法によりL-グルタミン酸モノエチルエステルとL-グリシンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Gly-L-Glu(O-Et))と略す〕(試料No. 3)を得た。

【0026】合成例4

合成例1で得たcyclo(L-Leu-L-Glu(O-Et)) (試料No. 1) 10gに1N塩酸を含むメタノール50mlを加えて1時間還流してエチルエステルの加水分解反応を行わせた。該反応後、メタノールを減圧で留去し、石油エーテル50mlで洗浄後、減圧乾燥して粗生成物を得、これをさらにエタノール20mlで再結晶してL-グルタミン酸とL-ロイシンとが2個のアミド結合を介して六員環構造となった環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Leu-L-Glu(OH))と略す〕(試料No. 4) 6.4gを得た。

【0027】合成例5～10

合成例1で得たcyclo(L-Leu-L-Glu(O-Et)) (試料No. 1) 10gにラウリルアルコール8.3gを加え、パラトルエンスルホン酸30mgを触媒として100mmHgの減圧下で4時間、120℃に加熱して攪拌した。その後、2重量倍のクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフィーに供した。これにより未反応のアルコール類画分を除き、エステル交換(アルコリス)反応物を含む画分を得た。さらにクロロホルムを減圧留去してL-グルタミン酸モノラウリルエステルとL-ロイシンの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Leu-L-Glu(O-La))と略す〕(試料No. 5)を得た。同様の方法で、試料No. 1と3、7-ジメチルオクタノールとからL-グルタミン酸モノ3、7-ジメチルオクチルエステルとL-ロイシンの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Leu-L-Glu(O-Mo))と略す〕(試料No. 6)を得た。

【0028】さらに合成例2で得たcyclo(L-Val-L-Glu(O-Et)) (試料No. 2)に対し、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、3,7-ジメチルオクタノールおよび2-エチルヘキサノールのいずれかひとつを用い、同様の方法により、それぞれL-グルタミン酸モノラウリルエステルとL-バリンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Val-L-Glu(O-La))と略す〕(試料No. 7)、L-グルタミン酸モノステアリルエステルとL-バリンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Val-L-Glu(O-St))と略す〕(試料No. 8)、L-グルタミン酸モノ3,7-ジメチルオクチルエステルとL-バリンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Val-L-Glu(O-Mo))と略す〕(試料No. 9)、L-グルタミン酸モノ2-エチルヘキシルエステルとL-バリンとの環状ジペプチド〔以下、cyclo(L-Val-L-Glu(O-Eh))と略す〕(試料No. 10)を得た。

【0029】実施例1
cyclo(L-Leu-L-Glu(O-Et)) (試料No. 1)の、各種有機溶媒または油脂類に対するゲル化能を調べた。すなわち、蓋付き試験管に前記環状ジペプチドを300mg、有機溶媒または油脂類を10ml採り、加熱、溶解した後、25℃に冷却したときの状態を観察した。内容物全体がゲル状を呈し、試験管を傾けたときに液状物が滲出せず、かつ流動化しないものをゲルとし、ゲルになったものについてはさらにその臨界ゲル化濃度(有機溶媒または油脂類1mlをゲル化させるた

めに必要な環状ジペプチドの最少重量：gの百分率、単位は重量／容量%、以下CGCという。)を求めた。

【0030】その結果、試料No. 1のCGCは四塩化炭素に対して2.0重量／容量%、ベンゼンに対して0.6重量／容量%、トルエンに対して0.2重量／容量%、メトキシベンゼンに対して0.7重量／容量%、クロルベンゼンに対して1.0重量／容量%、トリカプリリンに対して1.0重量／容量%、トリオレインに対して0.9重量／容量%、および大豆油に対して0.5重量／容量%であり、試料No. 1の環状ジペプチドは有機溶媒および油脂類に対してゲル化能を有し、本発明のゲル化剤として適することが認められた。また、得られたゲルはいずれも均一で滑らかな感触であった。

【0031】実施例2

cyclo(L-Val-L-Glu(O-Et))
(試料No. 2)の、各種有機溶媒または油脂類に対するゲル化能を、実施例1と同様の方法により調べた。その結果、試料No. 2のCGCはトルエン、クロルベンゼン、トリカプリリン、トリオレインおよび大豆油に対してそれぞれ0.2、1.1、2.1、2.3および0.5各重量／容量%であり、試料No. 2の環状ジペプチドは有機溶媒および油脂類に対してゲル化能を有し、本発明のゲル化剤として適していることが明らかになった。また、得られたゲルはいずれも均一で滑らかな感触であった。

【0032】実施例3

cyclo(L-Gly-L-Glu(O-Et))
(試料No. 3)の、各種有機溶媒または油脂類に対するゲル化能を、実施例1と同様の方法により調べた。その結果、試料No. 3のCGCはクロロホルム、ベンゼン、トルエン、メトキシベンゼン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、トリカプリリン、トリオレインおよび大豆油に対してそれぞれ2.0、2.0、2.0、1.0、1.0、1.0、0.4、0.3および0.3各重量／容量%であり、試料No. 3の環状ジペプチドは有機溶媒および油脂類に対してゲル化能をもち、本発明のゲル化剤として適することが認められた。また、得られたゲルはいずれも均一で滑らかな感触であった。

【0033】実施例4

cyclo(L-Leu-L-Glu(OH)) (試料No. 4)の、各種有機溶媒または油脂類に対するゲル化能を、実施例1と同様の方法により調べた。その結果、試料No. 4のCGCは大豆油に対して0.6重量／容量%であり、試料No. 4の環状ジペプチドは油脂に対してゲル化能を有し、本発明のゲル化剤として適することがわかった。また、得られたゲルは均一で滑らかな感触であった。

【0034】実施例5～10

合成例5～10で得たcyclo(L-Leu-L-Glu(O-La)) (試料No. 5)、cyclo(L-

Leu-L-Glu(O-Mo)) (試料No. 6)、cyclo(L-Val-L-Glu(O-La)) (試料No. 7)、cyclo(L-Val-L-Glu(O-St)) (試料No. 8)、cyclo(L-Val-L-Glu(O-Mo)) (試料No. 9)およびcyclo(L-Val-L-Glu(O-Eh)) (試料No. 10)の、各種有機溶媒または油脂類に対するゲル化能を、実施例1と同様の方法により調べた。その結果、試料No. 5のCGCは四塩化炭素、ベンゼン、トルエンおよび大豆油に対して各々2.0、1.8、1.6および0.8各重量／容量%であり、試料No. 6のCGCは四塩化炭素、ベンゼンおよびトルエンに対して各2.0重量／容量%であった。

【0035】また試料No. 7のCGCは四塩化炭素に対して1.3重量／容量%であり、試料No. 8のCGCはトリカプリリンおよび大豆油に対して0.8および0.5重量／容量%であり、試料No. 9のCGCは四塩化炭素、トルエン、トリオレインおよび大豆油に対してそれぞれ0.6、2.5、1.9および1.4各重量／容量%であり、試料No. 10のCGCは四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、トリカプリリン、トリオレインおよび大豆油に対して各々2.0、0.9、0.9、1.5、1.4、2.0および2.0各重量／容量%であった。これらのことから、試料No. 5～No. 10の環状ジペプチドは有機溶媒または／および油脂類に対してゲル化能を有し、本発明のゲル化剤として適することがわかった。また得られたゲルはいずれも均一で滑らかな感触であった。

【0036】実施例11

cyclo(L-Leu-L-Glu(O-Et))
(試料No. 1)：40%、cyclo(L-Val-L-Glu(O-Mo)) (試料No. 9)：40%、および12-ヒドロキシステアリン酸：20%からなる混合物を80℃に加熱して均一に混ぜ、室温まで冷却した。実施例1と同様の方法により、これを3重量／容量%および8重量／容量%含む有機溶媒または油脂類を調製し、ゲル形成能の有無を調べたところ、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、メトキシベンゼン、クロルベンゼン、トリカプリリン、トリオレインおよび大豆油について、いずれも均一で滑らかな感触のゲルが得られることを認めた。

【0037】実施例2

cyclo(L-Gly-L-Glu(O-Et))
(試料No. 3)：50%、12-ヒドロキシステアリン酸：30%、ヒマワリワックス：10%およびミツロウ：10%からなる混合物を80℃に加熱して均一に混ぜ、室温まで冷却した。実施例1と同様の方法により、これを1重量／容量%、7重量／容量%および10重量／容量%含む有機溶媒または油脂類を調製し、ゲル形成能の有無を調べたところ、クロロホルム、四塩化炭素、

13

ベンゼン、トルエン、メトキシベンゼン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、トリカプリリン、トリオレインおよび大豆油について、いずれも均一で滑らかな感触のゲルが得られることを認めた。

【0038】比較例 1

有機溶媒としてエタノール、アセトン、酢酸エチル、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン、クロルベンゼン、ニトロベンゼンを、また油脂類としてトリカプリリン、トリオレインおよび大豆油を選び、この各々に 12-ヒドロキシステアリン酸を 1.0 重量/容量% 添加し、実施例 1 と同様にゲル化能を調べたところ、前記有機溶媒には溶解せず、また油脂類には溶解するものの粘性のある流動状態を示し、いずれからも均一なゲルは得られなかった。さらに前記油脂類に対して、12-ヒドロキシステアリン酸を 2.0 重量/容量% 添加して同様にゲル化能を調べたところ、ゲルは得られるが、ボソつきのあるもろいゲルであった。

14

【0039】比較例 2

試料No. 1 [cyclo (L-Leu-L-Glu (O-Et))]、試料No. 8 [cyclo (L-Gly-L-Glu (O-Me))]、試料No. 14 [cyclo (L-Val-L-Glu (O-Et))] および試料No. 20 [cyclo (L-Phe-L-Glu (O-Et))] の各々をオクタコサノールとを用い、合成例 4 に記載の方法に準じてエステル交換反応せしめ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供して、前記環状ジペプチドのエステル交換物を得た。これらはいずれも、比較例 1 に記載の各種有機溶媒および油脂類とはゲルを形成しなかった。

【0040】

【本発明の効果】本発明によれば、各種有機溶媒とりわけハロゲン系および芳香族系溶媒、とくにベンゼン系溶媒、または油脂類に対してゲル化能が優れ、均一で滑らかなゲルを形成するゲル化剤を提供できる。